

# PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND PRODUCTION OF PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

**Publication number:** JP10312054

**Publication date:** 1998-11-24

**Inventor:** MAEHASHI TATSUICHI; TAKAGI TOSHIYA;  
MATSUMOTO SHINJI; KUROKI TAKAAKI

**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

- international: G03F7/004; G03F7/00; G03F7/027; G03F7/028;  
G03F7/38; G03F7/004; G03F7/00; G03F7/027;  
G03F7/028; G03F7/38; (IPC1-7): G03F7/00; G03F7/004;  
G03F7/027; G03F7/028; G03F7/38

- European:

**Application number:** JP19970124036 19970514

**Priority number(s):** JP19970124036 19970514

**Report a data error here**

## Abstract of JP10312054

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive lithographic printing plate having good printing durability, resolution, and developing stability for storage with time, and to provide its producing method. **SOLUTION:** This lithographic printing plate is produced by successively forming a photopolymerizable photosensitive layer and a protective layer on a hydrophilic surface of a base body. The photopolymerizable photosensitive layer is formed by preparing a coating liquid by dissolving or dispersing the structural component in a solvent and applying the liquid on the hydrophilic surface of the base body, and then drying. The drying process is carried out for 5 to 60 sec under such conditions that it takes  $\geq 5$  sec from the time just after coating to the time when the amt. of the residual solvent becomes  $100 \text{ mg/m}^2$ .

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312054

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F

7/00

5 0 3

G 0 3 F

7/00

5 0 3

7/004

5 0 1

7/004

5 0 1

5 0 3

5 0 3 Z

7/027

5 0 2

7/027

5 0 2

7/028

7/028

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-124036

(22) 出願日

平成9年(1997)5月14日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 前橋 達一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 高木 利也

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 松本 晋治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版及び感光性平版印刷版の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐刷性、解像度、保存経時現像安定性の良好な感光性平版印刷版、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材の親水性表面上に光重合性感光層、及び保護層をこの順に設けてなる感光性平版印刷版において、該光重合性感光層が、その構成成分を溶剤に溶解、あるいは分散した塗工液を該基材の親水性表面上に塗布後、乾燥処理を施したものであり、該乾燥処理が塗布から残留溶剤が100mg/m<sup>2</sup>になるまでの時間が5秒以上となるような条件で、5乃至60秒行なうことを特徴とする感光性平版印刷版及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の親水性表面上に光重合性感光層、及び保護層をこの順に設けてなる感光性平版印刷版において、該光重合性感光層が、その構成成分を溶剤に溶解、あるいは分散した塗工液を該基材の親水性表面上に塗布後、乾燥処理を施したものであり、該乾燥処理が塗布から残留溶剤が $100\text{mg}/\text{m}^2$ になるまでの時間が5秒以上となるような条件で、5乃至60秒行なうことを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】 基材の親水性表面上に光重合性感光層、及び保護層をこの順に設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該光重合性感光層が、その構成成分を溶剤に溶解、あるいは分散した塗工液を該基材の親水性表面上に塗布後、乾燥処理を施したものであり、該乾燥処理が塗布から残留溶剤が $100\text{mg}/\text{m}^2$ になるまでの時間が5秒以上となるような条件で、5乃至60秒行なうことを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項3】 光重合性感光層中の残留溶剤量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】 光重合性感光層中の残留溶剤量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項5】 光重合性感光層が、エチレン性不飽和結合を2つ以上有する重合性化合物、分子量が $5000\sim 100000$ である高分子樹脂、ラジカル発生剤、及び前記ラジカル発生剤を分光増感し得る $400\sim 1000\text{nm}$ に吸収波長を有する増感色素、を含有することを特徴とする請求項1又は3に記載の感光性平版印刷版。

【請求項6】 光重合性感光層が、エチレン性不飽和結合を2つ以上有する重合性化合物、分子量が $5000\sim 100000$ である高分子樹脂、ラジカル発生剤、及び前記ラジカル発生剤を分光増感し得る $400\sim 1000\text{nm}$ に吸収波長を有する増感色素、を含有することを特徴とする請求項2又は4に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項7】 前記溶剤が、 $100^\circ\text{C}$ 未満の沸点を有する溶剤と、 $100^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する溶剤とを含有することを特徴とする請求項1、3又は5に記載の感光性平版印刷版。

【請求項8】 前記溶剤が、 $100^\circ\text{C}$ 未満の沸点を有する溶剤と、 $100^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する溶剤とを含有することを特徴とする請求項2、4又は6に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項9】 前記乾燥処理温度が、含有する溶剤の最も高い沸点以下であることを特徴とする請求項1、3、5又は7に記載の感光性平版印刷版。

【請求項10】 前記乾燥処理温度が、含有する溶剤の最も高い沸点以下であることを特徴とする請求項2、4、6又は8に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性感光層を有する平版印刷版に関し、詳しくは感材の生保存性、解像度、耐刷性に優れたレーザー書込み可能な平版印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、デジタル製版の普及に伴い、画像情報に基づいてレーザー露光を行い、平版印刷版を製造するいわゆるレーザーダイレクト刷版技術が検討されている。このようなレーザーを用いた露光に対し従来型のジアゾ樹脂を含有する平版印刷版用材料は、分光増感及び高感度化が困難であるという問題を有しており、現在では光重合系を用いた平版印刷版の検討が多数なされている。

【0003】光重合系を用いた平版印刷版は、一般的には親水性を有する支持体上にエチレン性不飽和結合を有する化合物及び光重合開始剤を含有する光重合性感光性層、更に酸素による重合阻害を防止する目的で酸素遮断層を有している。

【0004】一般的に、光重合性感光性層を基材の親水性表面上に設けるには、光重合性感光層の構成成分を溶剤に溶解、あるいは分散した塗工液を基材の親水性表面上に塗布後、乾燥処理を施して形成する。このとき、塗布性、素材溶解性の観点から溶剤として高沸点のものをを用いることが多い。塗布、乾燥後の光重合性感光性層は、外観上は乾燥していても使用した高沸点溶剤が残留溶剤として残る。残留溶剤量は使用する溶剤種、光重合性感光性層素材、塗布膜厚、乾燥条件、光重合性感光性層を塗布してから保護層を塗布するまでの熟履歴、印刷版作製から使用するまでの経時、等で大きく変動する。

【0005】残留溶剤量が変化することは印刷版としての品質変動につながり、大きな問題となる。残留溶剤量が多い場合には、印刷版として、耐刷性低下、解像度の低下、保存経時による現像性低下、等が問題となる。

【0006】残留溶剤量を製造時に一定量以下に保つために、米国特許第2,571,458号には、支持体に感光性組成物を塗布後 $100\sim 300^\circ\text{C}$ の加熱ロールに0.5～5秒接触させ、残留溶剤量を $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下にする感光性平版印刷版の製造方法が開示されている。しかし感光性組成物が光重合性感光性組成物である場合には、単に製造後の残留溶剤量を制御しただけでは、上記問題点が解決されなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐刷性、解像度、保存経時現像安定性の良好な感光性平版印刷版、及びその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために発明者らは鋭意検討を重ねた結果、塗布初期における

溶剤の乾燥速度を制御することで目的を達成することができるを見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明は、基材の親水性表面上に光重合性感光層、及び保護層をこの順に設けてなる感光性平版印刷版において、該光重合性感光層が、その構成成分を溶剤に溶解、あるいは分散した塗工液を該基材の親水性表面上に塗布後、乾燥処理を施したものであり、該乾燥処理が塗布から残留溶剤が $100\text{mg}/\text{m}^2$ になるまでの時間が5秒以上となるような条件で、5乃至60秒行ない感光性平版印刷版を製造するというものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明に用いられる親水性表面を有する支持体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、例えばポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムや紙、合成紙、樹脂コーティングした紙に前述の金属薄膜をラミネート又は蒸着したもの、例えばポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面を親水化処理を施したもの、等が挙げられる。前述のプラスチックフィルムの親水化処理方法としては、硫酸処理、酸素プラズマエッチング処理、コロナ放電処理、水溶性樹脂層塗布層を設ける、等が好ましく用いられる。

【0012】印刷版としては、表面を砂目立て、陽極酸化処理、封孔処理を施したアルミニウム板が特に好ましい。砂目立て処理の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えば、ボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法が挙げられる。

【0013】アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独もしくは組合せて用いることができる。好ましいのは、電解エッチングによる方法である。

【0014】電解エッチングは、燐酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸を単独ないし2種以上混合した浴で行われる。砂目立て処理の後、必要に応じて、アルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

【0015】陽極酸化処理は、電解液として硫酸、クロム酸、シュウ酸、燐酸、マロン酸等を一種または二種以上含む溶を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1\sim50\text{mg}/\text{dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10\sim40\text{mg}/\text{dm}^2$ である。

【0016】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。親水

性支持体はその表面の水に対する接触角が $60$ 度以下、より好ましくは $40$ 度以下である。親水性支持体の厚さは、 $50\sim1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $75\sim500\mu\text{m}$ の範囲である。

【0017】本発明の感光性平版印刷版の感光層及び保護層に用いられるバインダーとしては、高分子重合体を用いることができ、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド、及びそのコポリマー、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0018】これらの中で好ましい高分子重合体は、下記(1)～(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重合体である。

【0019】上記モノマー混合物には、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。また、高分子重合体は、上記モノマーの共重合体によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0020】(1)芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0021】(2)脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0022】(3)アミノスルホニル基を有するモノマー、例えば、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、*p*-アミノフェニルアクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0023】(4)スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0024】(5) $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0025】(6)置換または無置換のアルキルアクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0026】(7)置換または無置換のアルキルメタクリレート、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0027】(8)アクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、たとえば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0028】(9)フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0029】(10)ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル類。

【0030】(11)ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0031】(12)スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0032】(13)ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0033】(14)オレフィン類、例えば、エチレ

ン、プロピレ、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0034】(15)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0035】(16)シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-シアノスチレン、m-シアノスチレン、p-シアノスチレン等。

(17)アミノ基を有するモノマー、例えばN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド等。

【0036】上記、共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、測定された重量平均分子量が1万~20万であるものが好ましいが、重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0037】本発明において、上記高分子化合物うちアクリル系重合体が特に好ましい。

【0038】上記高分子重合体には、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子重合体を併用してもよい。感光性組成物中におけるこれら高分子重合体の含有量は、10~90重量%の範囲が好ましく、15~70重量%の範囲がさらに好ましく、20~50重量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

【0039】更に樹脂の酸価については、10~150の範囲で使用するものが好ましく、30~120の範囲で使用するものがより好ましく、50~90の範囲で使用するものが感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光液での顔料の凝集を防ぐ事ができる。

【0040】本発明に用いられる光重合性エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、公知の重合性モノマー類を使用することができる。具体的化合物としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれ

らのアクリレート、メタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、あるいはトリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性されたイソシアヌル酸のトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ビロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。

【0041】また適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、またはメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した、いわゆるプレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0042】この他に特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができる。さらに「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286~p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 11~65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。

【0043】これらの中で、分子内に2個以上のアクリル基またはメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、さらに分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。また本発明ではこれらのモノマーあるいはプレポリマーのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0044】これらのエチレン性不飽和結合を有する化合物の添加量としては10~90重量%が好ましく、25~80重量%が更に好ましく、40~70重量%の範囲で使用することが特に好ましく、最も好ましくは50~60重量%の範囲であり、これにより高感度なレーザーに対応可能な平版印刷版を提供できる。

【0045】光重合開始剤系としては、例えばJ. コーサー(J. Kosar)著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されているようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許第1,459,563号に開示されている。

【0046】即ち、光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロルベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-

ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロルアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン；ベンジル；フルオレノン；キサントン；ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号、特公昭61-9621号、ならびに特開昭60-60104号記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号ならびに特開昭61-243807号記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、特公昭44-6413号、特公昭44-6413号、特公昭47-1604号ならびにUSP第3,567,453号記載のジアゾニウム化合物、USP第2,848,328号、USP第2,852,379号ならびにUSP第2,940,853号記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062、特公昭37-13109号、特公昭38-18015号ならびに特公昭45-9610号記載のオルト-キノンジアド類、特公昭55-39162号、特開昭59-14023号ならびにマクロモレキュルス(Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号記載のアゾ化合物、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号、ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開平5-213861の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号記載のチタノセン類、コーディネーション・ケミストリー・レビュー(Coordination Chemistry Review)、第84巻、第85~第277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素、特開昭59-107344号記載の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。

【0047】これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、付加重合または架橋可能な化合物100重量部に対しては、0.1~20重量部(好ましくは10重量部以下)である。

【0048】本発明の平版印刷版用感光材料に画像露光する光源としては、例えば、レーザー、発光ダイオード、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を用いて一括露光する場合

には、感光材料に、所望露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、露光すればよい。

【0049】発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能であり好ましい。この場合はマスク材料を使用せず、直接書き込みを行うことができる。

【0050】レーザーの場合には、光をビーム状に絞り、画像データに応じた走査露光が可能であるため、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。レーザー光源としてはアルゴンレーザー、He-Neガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等を何れも好適に用いることが可能である。

【0051】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行ない、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行なう。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとf $\theta$ レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査および円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

【0052】光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光性層に増感色素を添加する。可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ボルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物等が挙げられ、更に欧州特許第0,568,993号、米国特許第4,508,811号、同5,227,227号等に記載の化合物も用いることができる。

【0053】本発明の光重合性感光層上には保護層を設けることが出来る。保護層は後述する現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましい。好ましい化合物例を挙げると、ポリビルアルコール、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレング

リコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等が挙げられる。これらの化合物を単独又は2種以上混合したものを主成分として用いることができる。特に好ましい化合物としてはポリビニルアルコールが挙げられる。

【0054】これらの化合物を適当な溶剤に溶解し光重合性感光層上に塗布乾燥して保護層を形成する。保護層の厚みは0.1~5.0 $\mu$ mが好ましく、特に好ましくは0.5~3.0 $\mu$ mである。

【0055】保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有することができる。

【0056】画像露光した感光材料は露光部が硬化し、これによりアルカリ現像液で現像処理することで未露光部が除去され画像形成可能となる。

【0057】このような現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二燐酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは、二種以上組合せて用いられる。

【0058】また、該現像液中に必要な応じ、アニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0059】着色剤としては、市販のものを含め従来公知の物が好適に使用できる。

【0060】例えば、改訂新版 顔料便覧（日本顔料技術協会編）（誠文堂新光社）、カラーインデックス便覧等に述べられている物が挙げられる。

【0061】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。

【0062】具体的には例えば、無機顔料（二酸化チタ



ン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等)及び有機顔料(アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントランスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等)が挙げられる。

【0063】これらの中でレーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収のない顔料を添加することが好ましく、レーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が0.05以下であることが好ましい。また顔料の添加量としては、感光層総固形分に対し0.1~10%より好ましくは、0.2~5%である。

【0064】露光光源としてアルゴンレーザー(488nm)又はSHG-YAGレーザー(532nm)を使用する場合には、上記の感光波長領域での顔料吸収及び現像後可視画性の観点から紫色顔料、青色顔料を用いる事が好ましく、このようなものとしては、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、フォナトーンブルー6G、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルーファストカイブルー、インダンスレンブルー、インジゴ、ジオキサニバイオレット、イソビオランスロンバイオレット、インダンスロンブルー、インダンスロンBCなどを挙げる事ができる。これらのなかでより好ましくは、フタロシアニンブルー、ジオキサニバイオレットである。

【0065】<光重合性感光性層の塗布溶剤>これら光重合性感光性組成物は組成物の溶解性、分散性を考慮し、適当な溶媒に適当な濃度で溶解、又は分散して塗布される。好ましい溶剤(括弧内は代表的沸点:℃)としては、エタノール(78.3)、n-プロパノール(97.3)、イソプロピルアルコール(82.3)、n-ブタノール(117.7)、イソブタノール(108.3)、2-メチル-2-ブタノール(101.8)、2-エチル-1-ブタノール(147)、2,4-ジメチル-3-ペンタノール(140)、n-ヘキサノール(157.2)、2-ヘキサノール(160)、シクロヘキサノール(161.1)、1-ヘプタノール(175)、1-オクタノール(195.2)等のアルコール類、ジオキサラン(74)、メチルジオキサラン(81)、3-メトキシ-3-メチルブタノール(174)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(120.6)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(190)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(243)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(170.2)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(146)、メチルカルビトール(193.6)、エチルカルビトール(202.8)等のエーテル類、アセトン(56)、メチルエチルケトン

(79.6)、メチルプロピルケトン(102)、メチルイソブチルケトン(115.1)、メチルアミルケトン(151)、ジエチルケトン(102.8)、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(148)、4-ヒドロキシ-2-ブタノン(182)、シクロペンタノン(129)、シクロヘキサノン(155.4)、ジアセトンアルコール(169.2)等のケトン類、乳酸メチル(144.8)、乳酸エチル(154)、乳酸ブチル(188)、酢酸エチル(77)、酢酸n-プロピル(102)、酢酸イソプロピル(88.7)、酢酸n-ブチル(126.6)、酪酸メチル(102.3)、酪酸エチル(120)、酪酸ブチル(166.4)、γ-ブチロラクトン(206)、等のエステル類、n-ヘキサン(68.7)、シクロヘキサン(80.7)、n-ヘプタン(98.4)、n-オクタン(125.7)、トルエン(110.6)、キシレン(139)等の炭化水素類、その他、水(100)、ジメチルジグリコール(162)等が挙げられる。

【0066】これら溶剤を単独又は2種以上混合して使用する。好ましくは沸点100℃未満の溶剤と100℃以上の溶剤とを5:95~95:5の比率で混合して使用する。

【0067】固形分濃度は3重量%~40重量%、好ましくは5~20重量%である。

【0068】<塗布/乾燥方法>光重合性感光性層を基材の親水性表面上に塗工する方法としては従来公知の方法、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法や、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法、押し出しコート法等を挙げることが出来る。

【0069】塗布後の乾燥は通常、所定温度に保った乾燥ゾーンに所定時間滞留させることで行なわれる。その他、赤外線ヒーターによる加熱乾燥、熱ロールに接触させることによる加熱乾燥、温風を吹きつけることによる加熱乾燥、が好ましく行なわれる。

【0070】乾燥条件は、使用する溶剤、塗布液量により設定されるが、本発明においては光重合性感光性組成物を塗布してから残留溶剤が100mg/m<sup>2</sup>になるまでの時間が5秒以上となるような条件で、5乃至60秒行なうことが必要である。このような乾燥条件を得るには、例えば通過する乾燥ゾーンの前半部の乾燥温度、及び/又は乾燥風量を、後半のそれらよりも低く設定する、あるいは塗布後一定時間経過後に加熱を開始することで実現できる。前記残留溶媒量となるまでに5秒以上乾燥工程で経過することが必要であり、好ましくは10秒以上である。尚上限は特に必要ではないが、生産性の観点から短いほうが好ましく60秒以内であることが好ましい。

【0071】仕上がった感光性平版印刷版の光重合性感



光性層中の残留溶剤量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。更に好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。

【0072】又、前記乾燥処理温度が、含有する溶剤の最も高い沸点以下であることが乾燥速度を制御する点から好ましい条件である。

【0073】

【実施例】次に合成例、支持体作成例、実施例を具体的に示すが本発明の記載内容に限定される物でない。

【0074】[バインダーの合成] 窒素気流下の三口フラスコにメタアクリル酸12部、メタアクリル酸メチル70部、アクリロニトリル8部、メタアクリル酸エチル10部、エタノール500部、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中 $80^\circ\text{C}$ のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート1部、を加え、3時間反応させ目的の化合物を得た。

【0075】[支持体の作製] 厚さ $0.24\text{mm}$ のアル(感光液1)

アクリル系共重合体(合成バインダー、分子量 $M_w=5$ 万)

35.0重量部

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン

2.0重量部

7-ジエチルアミノ-3-(ナフト[1,2-d]チアゾリル)クマリン

2.0重量部

3,3',4,4'-テトラキス(4-ブチルジオキシカルボニル)

ベンゾフェノン

4.0重量部

EO変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌル酸

(アロニクスM-315; 東亞合成株式会社)

35.0重量部

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート

(PTMGA-250; 共栄社化学株式会社)

10.0重量部

多官能ウレタンアクリレート(U-15HA; 新中村化学工業株式会社製)

5.0重量部

フタロシアニン顔料(MHI454; 御国色素株式会社製)

6.0重量部

2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ

-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(スミ

ライザーGS; 住友3M株式会社製)

0.5重量部

フッ素系界面活性剤(FC-431; 住友スリーエム(株)製)

0.5重量部

上記の光重合性感光性組成物(A)100重量部と、以下の光重合性感光性層塗工溶剤(B)900重量部とを

メチルエチルケトン(沸点: $79.6^\circ\text{C}$ )

80重量部

シクロペンタノン(沸点: $129^\circ\text{C}$ )

820重量部

上記塗工液を、作製した支持体上に乾燥膜厚 $1.4\mu\text{m}$ になるよう塗布し、以下の条件で乾燥した。乾燥条件1と2は、途中冷却せず連続して行った。乾燥中、一定時間毎にサンプリングを行い光重合性感光性層中の残留溶剤量を測定した。残留溶剤量の測定は、試料 $16\text{cm}^2$ を $20\text{ml}$ のバイアル瓶に封入し $120^\circ\text{C}$ で30分加熱して残留溶剤を抽出し、ガスクロマトグラフィーで定量

ミニウム板(材質1050、調質H16)を $65^\circ\text{C}$ に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行なった後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、 $25^\circ\text{C}$ に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後水洗した。次いで、このアルミニウム板を0.3重量%の硝酸水溶液において、温度 $25^\circ\text{C}$ 、電流密度 $100\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行なった後、 $60^\circ\text{C}$ に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行なった。デスマット処理を行なった粗面化アルミニウム板を15%硫酸溶液中で、温度 $25^\circ\text{C}$ 、電流密度 $10\text{Amp}/\text{dm}^2$ 、電圧 $15\text{V}$ の条件で1分間陽極酸化処理を行ない、更に3%珪酸ソーダ、温度 $90^\circ\text{C}$ で封孔処理を行なって支持体を作成した。このとき表面の中心線平均粗さ(Ra)は $0.6\mu\text{m}$ であった。

【0076】実施例1~3

以下の手順で感光性平版印刷版を作製した。

【0077】

含むようにして光重合性感光性層塗工液を作製した。

【0078】

分析した。測定装置は、ヘッドスペース/ガスクロマトグラフィー(HP7694/HP5890: HP製)を用いた。

【0079】残留溶剤量が $100\text{mg}/\text{m}^2$ になる時間は、残留溶剤量の変化から内挿により求めた。結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

実施例	乾燥条件1	乾燥条件2	残留溶剤が 100mg/m <sup>2</sup> になるま での時間(秒)	最終残留 溶剤量 (mg/m <sup>2</sup> )
1	60℃-30秒	100℃-30秒	20	10
2	80℃-30秒	120℃-30秒	12	3
3	50℃-30秒	120℃-30秒	35	5

【0081】更に、以下の組成の保護層を、光重合性感 版印刷版とした。

光性層上に2.0μmとなるようにアプリケーターで塗

【0082】

布し、遮光下で70℃/2分熱乾燥処理して光重合型平

ポリビニルアルコール（日本合成化学（株）製 GL-03） 89重量部

水溶性ポリアミド（P-70：東レ株式会社製） 10重量部

界面活性剤（F142D：大日本インキ工業株式会社製） 0.5重量部

水 900重量部

このようにして作成した光重合型平版印刷版について、Arレーザー光源を搭載したCTP露光装置（PI-R1080：大日本スクリーン製造株式会社製）を用いて4000dpiの解像度で画像露光を行なった。露光した版は、現像液（KD-52：コニカ株式会社製、水で6倍に希釈）に35℃、40秒浸漬して保護層及び未露光部を除去した後、水洗及び乾燥して平版印刷版を作製した。

【0083】解像度の評価は以下の通りに行った。

【0084】175線50%の網点露光部が、作製した平版印刷版面上で50%に再現できる露光量を適性露光量とし、その露光量で、175線1～99%の網点ウェッジ（1%刻み）パターンを露光し、作製した平版印刷版上で網点が忠実に再現できている領域を顕微鏡で観察した。

【0085】耐刷性の評価は以下の通りに行った。

【0086】175線の画像を適性露光量で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機（ハイデルGTO）で、コート紙、印刷インキ（東洋インキ製造株式会社製：ハイプラスM紅）及び湿し水（コニカ株式会社製：SEU-3 2.5%水溶液）を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細り、シャドウ部の絡み、の発生する印刷枚数を測定した。

【0087】保存性の評価は以下の通りに行った。

【0088】露光現像処理する前の版を55℃/20%RH、及び40℃/80%RHの条件で恒温槽（TABIESPEC CORP製）に7日間投入した後、上記と同じように露光、現像を行い印刷時の非画線部の汚れの発生有無を評価した。

【0089】実施例4～6

光重合性感光性層塗工溶剤（B）と光重合性感光性層の乾燥条件を以下のものに変更した以外は実施例1と同様に感光性平版印刷版を作製し評価した。

【0090】

【表2】

実施例	溶剤(沸点)	溶剤比率	乾燥条件1	乾燥条件2	残留溶剤が 100mg/m <sup>2</sup> になるまで の時間(秒)	最終残留 溶剤量 (mg/m <sup>2</sup> )
4	乳酸メチル(145)	450	80℃-15秒	100℃-45秒	12	15
	7セトン(56)	450				
5	ジブチルアセト-5(169.2)	300	80℃-15秒	120℃-45秒	20	35
	メチルイソブチルアセト(115.1)	600				
6	ジブチルアセト-5(169.2)	450	100℃-60秒	-	25	60
	メチルイソブチルアセト(79.6)	450				

## 【0091】比較例1

光重合性感光性層塗工溶剤(B)と光重合性感光性層の乾燥条件を以下のものに変更した以外は実施例1と同様に感光性平版印刷版を作製し評価した。

## 【0092】

## 【表3】

比較例	溶剤(沸点)	溶剤比率	乾燥条件1	乾燥条件2	残留溶剤が 100mg/m <sup>2</sup> になるまで の時間(秒)	最終残留 溶剤量 (mg/m <sup>2</sup> )
1	メチルイソブチルケトン(79.6)	450	100℃-60秒	-	3	2
	シクロヘキサン(129)	450				

【0093】各試料の評価結果を表4に示す。  
【0094】

【表4】

No.	解像度 (再現範囲%)	耐刷性 (枚)	保存性 (7日保存)
実施例1	1~99	>10万	問題なし
実施例2	1~99	>10万	問題なし
実施例3	1~99	>10万	問題なし
実施例4	1~99	10万	問題なし
実施例5	2~99	8万	問題なし
実施例6	2~99	7万	問題なし
比較例1	3~95	7万	40℃/80% で汚れ発生

【0095】以上の評価結果より、短時間急速乾燥に比し、本発明の方法により優れた耐刷性、解像度、保存経時現像安定性が得られることが分かる。

【0096】

【発明の効果】光重合性感光性組成物を塗布してから残留溶媒量が100mg/m<sup>2</sup>になるまでの時間のある時間以上経過することにより、解像度、耐刷性、保存経時現像安定性の優れた平版印刷版を得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/38

識別記号

501

FI

G03F 7/38

501

(72)発明者 黒木 孝彰

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内